

Diss. ETH Nr. 10648

**The Coordination Chemistry of Two Tripodal Phosphines and the
Catalytic Properties of Some of Their Complexes**

A Dissertation Submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

For the Degree of Doctor of Natural Sciences

presented by
Mustafa Sülü
Dipl. Chem.
University of Çukurova (Turkey)
born on October 28th 1960
citizen of Turkey

Accepted on the Recommendation of
Prof. Dr. L.M. Venanzi, "Referent"
Prof. Dr. A. Togni, "Korreferent"

Zürich 1994

Summary

This thesis describes a study of the coordination chemistry of two tripodal phosphines, one with electron-attracting substituents and the other with electron-donating substituents and the catalytic properties of some of their complexes.

The addition of lithium diisopropyl amide (LDA) to a solution of a secondary phosphine $\text{PH}(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$, gave the corresponding lithium phosphide. The addition of 1,1',1"-tribromoneopentane to a solution this phosphide gave a new tripodal phosphine $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2)_3$, CF_3PPP . Several rhodium (I) and (III), iridium (I) and (III) and ruthenium (II) complexes of this ligand were synthesized and characterized. The X-ray crystal structure of $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{CF}_3\text{PPP})](\text{OTf})$ is reported. The lower electron-donor capacity of CF_3PPP , relative to that of the unsubstituted ligand, PPP , is reflected in the redox-properties of their rhodium and iridium complexes. Thus the rhodium(I) and iridium(I) species require stronger oxidants to produce the corresponding rhodium(III) and iridium(III) species.

The cationic complexes, $[\text{MCl}_x(\text{MeCN})_{3-x}(\text{CF}_3\text{PPP})](\text{TOF})_{(3-x)}$, ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) and $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{PPP})](\text{OTf})_2$ were also synthesized to test their activities for the homogeneously catalyzed acetalization reactions. The higher effective nuclear charge on the metals bonded to CF_3PPP is reflected in the stability of the cationic acetonitrile complexes. These, particularly when the ionic charge of the complex is III, are easily hydrolyzed.

Another tripodal phosphine $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2)_3$, CyPPP , was synthesized by the addition of 1,1',1"-trichloroneopentane to a solution of the secondary lithium phosphide $\text{LiP}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ (prepared *in situ* by reacting *n*-butyl lithium with the secondary phosphine). The coordination chemistry of CyPPP with rhodium, iridium and ruthenium was studied. However, it was not possible to obtain these complexes in pure form.

The catalytic activity of the CF_3PPP complexes was tested in some typical acetalization reactions. All complexes showed much higher catalytic activity than the analogous PPP complexes. Even the mono solvento complex is also an efficient catalyst precursor for acetalization reactions.

The higher activity of the CF_3PPP -rhodium(III) cationic complexes allowed the smooth acetalization also of diarylketones.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Koordinationschemie von zwei neuen tripodalen Phosphinen, eines mit einem Elektronenakzeptor, das andere mit einem Elektronendonator als Substituenten, sowie die katalytischen Eigenschaften einiger ihrer Metallkomplexe untersucht.

Die Zugabe von Lithiumdiisopropylamid (LDA) zu einer Lösung eines sekundären Phosphins, $\text{PH}(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$, ergibt das entsprechende Lithiumphosphid. Die Zugabe von 1,1',1"-Tribromneopentan zu dieser Lösung des sekundären Lithiumphosphids führt zur Bildung des neuen tripodalen Phosphins $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2)_3$, CF_3PPP . Mit diesem neuen Liganden wurden verschiedene Rhodium (I) und (III), Iridium (I) und (III) sowie Ruthenium (II)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Die Röntgen-Kristallstruktur von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{CF}_3\text{PPP})](\text{OTf})$ wurde ermittelt. Die tiefere Elektronendonorkapazität von CF_3PPP im Vergleich zu der unsubstituierten PPP-Gruppierung kommt in den Redox-Eigenschaften der entsprechenden Rhodium- und Iridiumkomplexen zum Vorschein. So benötigen die Rhodium-I- und Iridium-I-Verbindungen stärkere Oxidationsmittel für die Herstellung der entsprechenden Rhodium-III- bzw. Iridium-III-Spezies.

Im folgenden wurden die kationischen Komplexe $[\text{MCl}_x(\text{MeCN})_{3-x}(\text{PPP})](\text{OTf})_{(3-x)}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{PPP})](\text{OTf})_2$ synthetisiert und deren Aktivität als Katalysatoren für homogene Acetalisierungen getestet. Die höhere effektive Kernladung auf das an CF_3PPP gebundene Metallzentrum kommt in der geringeren Stabilität der kationischen Acetonitrilkomplexe zum Vorschein. Diese Komplexe werden sehr leicht hydrolysiert, insbesondere wenn das Metallatom dreiwertig ist.

Ein weiteres tripodales Phosphin $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2)_3$, CyPPP , wurde durch Zugabe von 1,1',1"-Trichlorneopentan zu einer Lösung des entsprechenden sekundären Lithiumphosphids $\text{LiP}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ (*in situ* hergestellt durch Umsetzung von *n*-Butyllithium mit dem sekundären Phosphin) synthetisiert. Die Koordinationschemie von CyPPP mit Rhodium, Iridium und Ruthenium wurde untersucht. Es gelang aber nicht, die entsprechenden Metallkomplexe rein herzustellen.

Die katalytische Aktivität von CF_3PPP -Komplexen wurde in einigen ausgewählten Acetalisierungsreaktionen getestet. Alle eingesetzten Komplexe wiesen höhere katalytische Aktivitäten auf als die entsprechenden PPP-

Komplexe. Es wurde zudem gezeigt, dass sogar die Monosolvento-Komplexe als effektive Katalysatorvorläufer für die Acetalisierungen eingesetzt werden können.

Die hohe katalytische Aktivität der kationischen CF_3PPP -Rhodium-III-Komplexe ermöglicht sogar die glatte Acetalisierung von Diarylketonen.